

**RUST PREVENTIVE COMPOSITION FOR NONFERROUS METAL**

**Patent number:** JP60251287  
**Publication date:** 1985-12-11  
**Inventor:** FUJIWARA ISAO; ASAUMI NOBUKI; HIRAI HIROSHI  
**Applicant:** OTSUKA KAGAKU YAKUHHIN  
**Classification:**  
**- international:** C23F11/00; C23F11/02; C23F11/00; (IPC1-7): C23F11/00; C23F11/02  
**- european:**  
**Application number:** JP19840107335 19840525  
**Priority number(s):** JP19840107335 19840525

**Report a data error here**

**Abstract of JP60251287**

**PURPOSE:**To obtain the titled composition capable of preventing tarnish or corrosion by harmful matter in an atmosphere by combining triazoles with a harmful gas capturing agent such as ureas or metallic salts. **CONSTITUTION:**This rust preventive composition contains one or more kinds of triazoles and one or more kinds of compounds selected among ureas, metallic salts, org. metallic salts, salt of metallic acids phosphates, ethylenediaminetetraacetates, phenols, imidazoles and pyrazolones as effective components. Triazoles contained in the rust preventive composition stuck directly to an article to be protected by coating, dipping or other method or volatilized from the composition stuck to a packing material, a crate or the like form a protective film on the surface of the metal to be protected. One or more kinds of compounds such as ureas as a harmful gas capturing agent, capture gases harmful to the metal. A remarkable rust preventing effect is produced by the synergistic effect of both the effective components.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-251287

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和60年(1985)12月11日

C 23 F 11/00  
11/02

7128-4K  
7128-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 非鉄金属用防錆剤組成物

⑰ 特 願 昭59-107335

⑱ 出 願 昭59(1984)5月25日

⑲ 発 明 者	藤 原 功	鳴門市大麻町松字東山田14-18
⑲ 発 明 者	浅 海 伸 紀	徳島市川内町加賀須野463-10
⑲ 発 明 者	平 井 啓 史	徳島市住吉1丁目1番10号
⑲ 出 願 人	大塚化学株式会社	大阪市東区豊後町10番地
⑲ 代 理 人	弁理士 三枝 英二	外2名

明 細 書

発明の名称 非鉄金属用防錆剤組成物

特許請求の範囲

- ① トリアゾール類のうち少なくとも1種の化合物と尿素類、金属塩類、有機金属塩類、金属酸塩類、リン酸塩類、EDTA酸塩類、フェノール類、イミダゾール類及びピラズロン類から選ばれた少なくとも1種の化合物とを有効成分として成ることを特徴とする非鉄金属用防錆剤組成物。

発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は非鉄金属用防錆剤組成物に関するものである。本発明防錆剤組成物は非鉄金属用の防錆剤として有用である。

従 来 技 術

非鉄金属は、その特性により各種の用途に使用されているが、時間の経過とともに、変色あるいは腐食することにより、美観を損ない、又その機

能が低下することは避けられない。

これは、主として環境条件に起因するものであり、例えば銀の変色は、これに接触する硫化物や大気中に含まれる硫黄化合物が主因となり、更にハロゲン化合物の共存や温度、湿度の条件次第で助長され生じるものである。

このため、これらの非鉄金属に対する防錆方法が種々検討され、例えば樹脂皮膜のコーティング、他の金属のめつき、油脂類のコーティング、有機防錆剤の塗布などの各種の方法が実施されている。

しかし、大気中の硫黄化合物が増加するなど大気環境はさらに悪化し、このような方法では保護膜の劣化などにより、長期間の防錆効果は期待できないのが現状である。

発 明 の 構 成

本発明は、上記した点に鑑み、雰囲気中の有害物質による変色又は腐食などを防止する効果のある防錆剤組成物を提供することを目的としたもの

である。

即ち、本発明は、トリアゾール類のうち少くとも1種の化合物と尿素類、金属塩類、有機金属塩類、金属酸塩類、リン酸塩類、EDTA酸塩類、フェノール類、イミダゾール類及びピラズロン類から選ばれた少くとも1種の化合物とを有効成分として成ることを特徴とする非鉄金属用防錆剤組成物に係るものである。

本発明の有効成分であるトリアゾール類とは非鉄金属に対する防錆剤として知られている物質であり、かつ、揮散性を有する物質である。本発明では、トリアゾール類の化合物のうち少くとも1種を使用することが必要である。トリアゾール類の具体例としては、例えばベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、4-カルボキシ-1-ベンゾトリアゾール、2-メルカプトベンゾトリアゾール等を挙げることができる。

本発明では、もう一つの有効成分として、尿素

- 8 -

ナトリウムが例示できる。リン酸塩類としては、リン酸トリクレジル、リン酸1-アンモニウム、リン酸等が例示できる。EDTA酸塩類としては、EDTA亜鉛が例示できる。フェノール類としてはフェノール、ヒドロキノン等が例示できる。イミダゾール類としてはイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2,4-ジアミノ-6-[2-メチルイミダゾール-(1)]-エチル-8-トリアジン、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-メトキシカルボニルアミノベンズイミダゾール等を例示できる。ピラズロン類としては8-メチル-5-ピラズロンが例示できる。

本発明の防錆剤組成物の配合割合は、トリアゾール類100重量部に対して有害ガス捕捉剤は0.01~99重量部、好ましくは0.1~80重量部である。またトリアゾール類を2種以上使用する場合の配合量及び有害ガス捕捉剤を2種以上使

用、金属塩類、有機金属塩類、金属酸塩類、リン酸塩類、EDTA酸塩類、フェノール類、イミダゾール類及びピラズロン類から選ばれた少くとも1種の化合物を使用することが必要である。これらの化合物は、金属に対する有害ガスである硫化水素、二酸化硫黄、塩化水素等を吸着、包接、反応等の機構により、雰囲気中から除去する作用を有する物質である(以下、有害ガス捕捉剤と記す)。尿素類としては、尿素、エチレン尿素、ジメチル尿素、ジエチル尿素、メチル尿素、エチル尿素、チオ尿素等が例示できる。金属塩類としては、酢酸亜鉛、酢酸鉛、塩基性炭酸亜鉛、塩基性炭酸鉛、水酸化亜鉛、酸化鉛、酸化亜鉛等が例示できる。有機金属塩類としては、ジブチル-鉛-ラウレート、ジ-nオクチル-鉛-ラウレート、ジドデシル-鉛-ラウレート等の有機鉛化合物、ナフテン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛等の有機亜鉛化合物が例示できる。金属酸塩類としては、モリブデン酸

- 4 -

用する場合の配合量は、上記の配合割合の範囲内に於いて適宜選択することができる。

本発明防錆剤組成物は、これにさらに、下記の揮散性を有する物質を加えることもできる。この場合、揮散性物質は、トリアゾール類と金属との結合を安定化し、保護皮膜形成及び保持の助剤となる。このような作用をする揮散性物質の例としては、ジケトン類、酸アミド類、ジカルボン酸類、ジカルボン酸エステル類、及び酸イミド類等を挙げることができる。ジケトン類としては、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、ベンゾイルトリフルオルアセトン、トリフルオルアセチルアセトン等が例示できる。酸アミド類としては、N,N-ジメチルトルアミド、N,N-ジエチルトルアミド、コハク酸アミド、サリチル酸アミド、ベンズアミド、オキサアミド、ジアセトアミド、フタルアミド、スクシンアミド等が例示できる。ジカルボン酸としては、コハク酸、マレイン酸、フマル

酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、フタル酸、イソフタル酸等が例示できる。ジカルボン酸エステル類としてはコハク酸ジメチル、コハク酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル等が例示できる。酸イミド類としては、コハク酸イミド、グルタル酸イミド、フタルイミド等が例示できる。

本発明防錆剤組成物の使用方法是、特に限定されるものではなく、例えば紙、布、発泡体等に含ませ非鉄金属に対する包装材料あるいは梱包体として利用する方法、固体または液体の状態で直接的に浸漬あるいは塗布などにより対象金属に付着させる方法などがある。

本発明防錆剤組成物は、非鉄金属に対して有効であり、主として銀、銅、アルミニウム、亜鉛、錫及びそれらの合金に対して効果を発揮する。

- 7 -

## 実施例 1

酢酸亜鉛 5 部、尿素 5 部、ベンゾトリアゾール 8 部、4-カルボキシル-1-ベンゾトリアゾール 15 部及びスクシンアミド 10 部を混入したタトウ紙で金銀糸を織り込んだ鞆物、銀めつき板 (0.5 mm × 100 mm × 100 mm の真鍮板に銀めつきを 50 μm したもの) 及び真鍮板 (0.5 mm × 100 mm × 100 mm) を包装し、200 mm × 400 mm × 900 mm の内容積を有する密閉箱内に入れた。常温下で 8 日間放置した後、内部のガス濃度が 80 ppm となるように硫化水素ガスを注入し、更に 8 ppm となるように塩化水素ガスを注入した。温度 25℃、湿度 98% の状態を保持し、試料の変色を観察した。

## 比較例 1

実施例 1 で使用したタトウ紙の代りに、ベンゾトリアゾール 80 部及び 4-カルボキシル-1-ベンゾトリアゾール 20 部を混入したタトウ紙を

本発明防錆剤組成物は、塗布、浸漬等により、直接対象物に付着した、或は包装材料、梱包体等から揮散したトリアゾール類が対象金属表面に保護皮膜を形成し、更に有害ガス捕捉剤が金属に対する有害ガス成分を捕捉する作用をし、両者の相乗的作用により、単独からは予想できない顕著な防錆効果を発揮するものである。

## 発 明 の 効 果

本発明防錆剤組成物は、有害ガス雰囲気中において、非鉄金属の変色あるいは腐食を抑制する効果が顕著であり、直接対象物に付着させるか、あるいは包装材料等に適用するなどの方法により、防錆剤として有効に使用できる。更に、H<sub>2</sub>S 等のガス吸着体として利用することも可能である。

## 実 施 例

次に実施例を示して、本発明を更に詳しく説明する。尚、以下、% 及び部とあるのは重量% 及び重量部を表す。

- 8 -

使用して実施例 1 と同様の方法により試料の変色を観察した。

## 比較例 2

実施例 1 で使用したタトウ紙の代りに、無処理のタトウ紙を使用し、実施例 1 と同様の方法により、試料の変色を観察した。

実施例 1 及び比較例 2, 8 の結果を第 1 表に示す。尚、表中の数字は、変色が発生するまでの日数を示す。

第 1 表

	銀めつき板	金銀糸	真 鍮 板
実施例 1	72	207	1 年経過後変色なし
比較例 1	9	28	172
2	1	14	42

## 実施例 2

トリトリアゾール 80 部、アセチルアセトン 10 部及び酢酸亜鉛 10 部よりなる組成物のアルコール分散液を 5 mm × 100 mm × 100 mm

- 9 -

- 10 -

の桐板に  $20\text{ g/m}^2$  の量で塗布した。内容積  $10\text{ l}$  のデシケーター内にこの桐板、 $0.1\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 60\text{ mm}$  の銀板及び  $0.5\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$  の真鍮板を入れ、 $25^\circ\text{C}$  にて5日間放置した。次いで硫化水素ガスを注入し、その濃度を  $50\text{ ppm}$  とし、試料の変色状態を観察した。

比較例 8

実施例 2 で塗布したアルコール分散液の代りにトリルトリアゾールのアルコール溶液を桐板に塗布し、他は実施例 2 と同様にして試料の変色を観察した。

比較例 4

桐板に処理をせず、他は実施例 2 と同様にして、試料の変色を観察した。

実施例 2 及び比較例 8, 4 の結果を第 2 表に示す。尚、表中の数字は変色が発生するまでの日数を示す。

- 11 -

$\text{ppm}$  となる様に塩化水素ガスを注入した。 $25^\circ\text{C}$ 、湿度  $98\%$  の状態を保持しつつ、試料の変色を観察した。

実施例 4

実施例 8 で密閉箱内に設置した不織布の代りに、ベンゾトリアゾール  $60$  部、トリルトリアゾール  $8$  部、モリブデン酸ナトリウム  $2$  部及びヒドロキノン  $80$  部よりなる組成物の水分散液を固形分として  $12\text{ g/m}^2$  割合で含浸させた  $0.5\text{ m}^2$  の不織布を使用し、他は実施例 8 と同様にして試料の変色を観察した。

実施例 5

実施例 8 で密閉箱内に設置した不織布の代りに、EDTA 亜鉛  $5$  部、リン酸 1 アンモニウム  $5$  部、ベンゾトリアゾール  $75$  部、トリルトリアゾール  $14$  部及び  $8$ -メチル-5-ピラゾロン  $1$  部よりなる組成物の水分散液に浸漬し、風乾した  $0.5\text{ m}^2$  の不織布を使用し、他は実施例 8 と同様にして試

第 2 表

	銀板	真鍮板
実施例 2	20	1 年経過後変色なし
比較例 8	8	98
4	1	17

実施例 8

ジブチル錫ラウレート  $20$  部、2-フェニルイミダゾール  $5$  部、及びベンゾトリアゾール  $75$  部より成る組成物の水分散液を固形分として  $10\text{ g/m}^2$  の割合で片面  $0.5\text{ m}^2$  の不織布に含浸させた。この不織布、金銀糸を織り込んだ織物、銀めつき板 ( $0.5\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$  の真鍮板に銀めつきを  $50\text{ }\mu\text{m}$  したのもの) 及び真鍮板 ( $0.5\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ ) を  $800\text{ mm} \times 800\text{ mm} \times 400\text{ mm}$  の内容積を有する密閉箱内に、内壁に接触しないように設置し、 $25^\circ\text{C}$  にて2日間放置した。次に、内部のガス濃度が  $80\text{ ppm}$  となる様に硫化水素ガスを注入し、更に2

- 12 -

料の変色を観察した。

比較例 5

実施例 8 で密閉箱内に設置した不織布の代りに無処理の不織布を使用し、他は実施例 8 と同様にして試料の変色を観察した。

比較例 6

実施例 8 で密閉箱内に設置した不織布の代りにベンゾトリアゾールのアルコール溶液に浸漬した後乾燥し、塗布量を  $7.5\text{ g/m}^2$  とした不織布を使用し、他は実施例 8 と同様にして試料の変色を観察した。

比較例 7

実施例 8 で密閉箱内に設置した不織布の代りにベンゾトリアゾール  $85$  部及びトリルトリアゾール  $15$  部のアルコール溶液に浸漬し、乾燥した不織布を使用し、他は実施例 8 と同様にして試料の変色を観察した。

比較例 8

- 13 -

- 14 -

実施例 8 で密閉箱内に設置した不織布の代りに、  
ベンゾトリアゾール 80 部及びトリルトリアゾー  
ル 20 部のアルコール溶液に浸漬し、乾燥した不  
織布を使用し、他は実施例 8 と同様にして試料の  
変色を観察した。

実施例 8 ～ 5 及び比較例 5 ～ 8 の結果を第 8 表  
に示す。尚、表中の数字は変色が発生するまでの  
日数を示す。

第 8 表

	銀めつき板	金銀糸	真 鍍 板
実施例 8	270	1 年経過後変色なし	1 年経過後変色なし
“ 4	815	“	“
“ 5	220	“	“
比較例 5	2	25	41
6	88	96	182
7	48	105	158
8	86	101	112

( 以 上 )

代理人 弁理士 三 枝 英 二

- 15 -

